

明 細 書

酸化物超電導線材の製造方法

技術分野

- [0001] この発明は、酸化物超電導線材の製造方法に関し、より特定のには、金属テープ上に酸化物超電導層が堆積された酸化物超電導線材の製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 酸化物超電導線材は、他の超電導材料に比べ、比較的高温(77K)で臨界電流密度(J_c)を $1\text{MA}/\text{cm}^2$ 以上得られる特徴を有し、今後の量産化に大きな期待が寄せられている。
- [0003] 従来の技術では、短尺の超電導線材においては、既に J_c が $1\text{MA}/\text{cm}^2$ を超えるデータが実現されている。しかしながら、長尺の酸化物超電導線材において J_c が $1\text{MA}/\text{cm}^2$ 以上の技術は、これからの開発にかかっている。
- [0004] ここで、長尺の酸化物超電導線材において J_c を大きくすることができない理由について説明する。長尺にすると、使用する酸化物が長尺となり、結晶方向を等方向に維持することが困難だからである。
- [0005] この対策として、1つの方法では酸化物超電導薄膜を成膜室でレーザアブレーションにより堆積した後、その酸化物超電導薄膜を継続して酸素導入室で熱処理する技術がある。これにより、酸化物超電導薄膜が本来有する特性を引き出すことを目的としている(特開2001-357739号公報:特許文献1)。
- [0006] また、基材となる金属テープ上に予めAg層を設け、そのAg層上に堆積する酸化物超電導層を複数とする技術がある。Ag層側に堆積する酸化物超電導層中のCuの組成が、その上に堆積される酸化物超電導層中のCuの組成よりも過剰となるように化学気相蒸着法(CVD法)における反応溶液の組成を供給する技術も存在する(特開2003-92036号公報:特許文献2参照)。
- [0007] さらに、物理蒸着法(PVD法)で均一な成膜を施すために、対象となる金属テープとターゲットとの間に、複数のテープを組合せて配置することにより、ターゲットから

発生する粒子を選択的に対象となる金属テープ上に堆積させる技術が存在する(特開2003-171764号公報:特許文献3参照)。

特許文献1:特開2001-357739号公報

特許文献2:特開2003-92036号公報

特許文献3:特開2003-171764号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 酸化物超電導線材の短尺における大きな臨界電流密度(J_c)を、長尺にわたって維持することができれば、酸化物超電導線材の量産化が可能となる。上述の種々の製造方法による開示においてもそれなりの成果が記載されているが、さらなる性能の向上が求められている。また、別の手段による解決法があるとも考え、検討した。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、製造条件を詳細に調査した結果、優れた製造方法を見出した。すなわち、本発明では、気相法を用いて金属テープに酸化物超電導層を製造するときに、テープの搬送速度が、5m/h以上であり、そのテープと酸化物作成用のターゲットとの距離が、100mm以下である。テープの搬送速度が5m/h未満でも成膜は可能であるが、でき上がった酸化物超電導線材の J_c を大きくするためには、搬送速度を5m/h以上とする方が好ましい。また、金属テープとターゲットとの距離が100mmを超えても成膜は可能であるが、金属テープとターゲットとの距離が大きくなると、酸化物の薄膜が薄くなり、 J_c を大きくすることができない。
- [0010] この発明に従った酸化物超電導線材の製造方法は、酸化物作成用のターゲットとの距離が100mm以下の位置に金属テープを位置決めする工程と、金属テープとターゲットとの距離を100mm以下に保ったままで、金属テープを5m/h以上の搬送速度で搬送しながら気相法を用いて金属テープ上に酸化物超電導層を形成する工程とを備える。
- [0011] 気相法がレーザ蒸着法(PDL法)であるのが好ましく、また、酸化物超電導層が、希土類・バリウム・銅系超電導酸化物($Re123$; Re =希土類元素、 Y)であると、より好ましい製造方法となる。

発明の効果

- [0012] この発明に従えば、優れた臨界電流密度を実現することができる酸化膜超電導線材の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]この発明に従った酸化物超電導線材の製造方法を実施する装置の模式図である。

[図2]この発明に従って製造された酸化物超電導線材の断面図である。

符号の説明

- [0014] 1 成膜装置、2 基板供給部、3 基板巻取り部、4 成膜室、5, 9 矢印、6 金属テープ、7 ターゲット、8 レーザ光、11 中間層、12 酸化物超電導層。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下、この発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。図1は、この発明に従った酸化物超電導線材の製造方法を実施する装置の模式図である。図1を参照して、成膜装置1は、供給部2および基板巻取り部3を備える。成膜装置1において、供給部2と基板巻取り部3との間には、成膜室4が配置される。好ましくは、供給部2、巻取り部3および成膜室4は、ともに閉じられた空間または実質的に閉じられた空間を形成するようにされる。
- [0016] 供給部2から矢印5で示すように引き出された可撓性かつ長尺の基板である金属テープ6は、成膜室4を通った後、巻取り部3において巻取られる。
- [0017] より詳細には、供給部2から引き出された金属テープ6に対して、成膜室4において、レーザアブレーションにより酸化物超電導薄膜の製造が行なわれる。成膜室4には、基板としての金属テープ6と対向するようにターゲット7が配置され、このターゲット7には、成膜室4の外部からレーザ光8が照射される。ターゲット7は酸化物超電導物質の成分を含んでいる。レーザ光8が照射されたターゲット7からは、矢印9で示すようにターゲット7を構成する物からなる粒子が飛散し、この粒子は、金属テープ6上に酸化物超電導層を形成するように堆積する。酸化物超電導層が形成された金属テープ6は、巻取り部3において巻取られる。巻取り部3において巻取られた、酸化物超電

導薄膜が形成された金属テープ6は、次いで巻取り部3から取出され、熱処理炉において酸素雰囲気中で熱処理を施される。これにより、長尺の金属テープ6上に酸化物超電導層が形成された酸化物超電導線材が得られる。

[0018] 図2は、この発明に従って製造された酸化物超電導線材の断面図である。図2を参照して、金属テープ6上に薄膜状の中間層11が形成される。中間層11上に酸化物超電導層12が形成されている。

[0019] 酸化物超電導層12を製造するときに、ターゲット7と金属テープ6との距離Lは100 mm以下に保たれる。また、矢印5で示す方向の金属テープ6の搬送速度は5m/h以上とされる。

[0020] 本発明に従った酸化物超電導線材の製造方法は、従来の成膜速度を大きくすることにより、成膜される酸化物超電導層の結晶方向が等方向に揃うため、長尺体になっても臨界電流値(J_c)を大きく維持できる。もちろん、このように高速の成膜を行なうには、酸化物超電導物質を堆積する基板面(線材面)における条件をおろそかにはできない。

[0021] 本発明では、酸化物超電導線材の基材として、長尺化しやすい金属テープを用いる。金属テープ6の材質は、Ni-Fe合金、ステンレス、Niを含む合金の複合材などを用いることが好ましい。

[0022] 金属テープ6上には、酸化物超電導層12を直接堆積するよりも、中間層11を設けることが好ましい。中間層としては、酸化物超電導層12の結晶配向性を助長させる目的から、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)、 CeO_2 などが選択できる。これらの中間層11を金属テープ6に堆積させる手段は、種々実施することができるが、長尺にわたり酸化物超電導層12の配向性を維持するためにはこの中間層11の配向性が大きく性能を左右する。好ましくは、基板傾斜成膜法(ISD法)を用いるか、さらにその製法を改良したリバースISD法を用いることが好ましい。

[0023] このリバースISD法は、中間層の設計値の半分の厚みで一旦堆積し、残り半分を逆の傾斜条件で作製する方法である。このような方法を採用すれば、結晶ずれ角度を是正することができるため、より酸化物超電導層の堆積が配向性よく行なわれ、結果として J_c を大きくすることができる。

- [0024] また好ましくは、金属テープとして配向基板を用いることが好ましい。配向基板上面には、元素拡散を防止する目的、酸化物超電導層との格子整合を良くする目的で、中間層を積層することが好ましい。
- [0025] 本発明の製造方法は、上述のような中間層が堆積された金属テープに超電導層を堆積する方法である。堆積に用いる酸化物超電導層の材料は、特に高温で超電導特性を示す、希土類・バリウム・銅系超電導酸化物($RE123$; Re =希土類元素、 Y)を用いることが好ましい。
- [0026] 堆積する手段として気相法を用いるが、中間層に堆積させる超電導物質を含むターゲットが中間層と離れていると、金属テープの搬送速度が速いため堆積厚みを十分に確保することができない。したがって、ターゲットと被堆積対象である中間層を含むテープとの距離を100mm以下とする必要がある。そして、金属テープの搬送速度を5m/h以上とする。5m/h未満の搬送速度では、臨界電流密度(J_c)を大きくすることができない。その理由は、酸化物超電導層の堆積時に加熱された雰囲気により、中間層と金属テープが受ける熱履歴により J_c の値が影響を受けるからである。搬送速度が遅いと、この熱履歴の程度が大きく、搬送速度が5m/hを超えると、熱履歴は酸化物超電導層の作製に大きな影響を与えなくなるからである。
- [0027] この発明に従った酸化物超電導線材の製造方法は、酸化物作製のターゲット7との距離 L が100mm以下の位置に金属テープ6を位置決めする工程と、金属テープ6とターゲット7との距離 L を100mm以下に保ったままで金属テープ6を5m/h以上の搬送速度で搬送しながら気相法を用いて金属テープ6上に酸化物超電導層12を形成する工程とを備える。
- [0028] 以下、この発明の実施例を示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
- [0029] (実施例1)
- 中間層として、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)を1 μ mの厚さで堆積したNi合金の配向基板(厚み0.1mm×幅10mm×長さ50m)を準備した。これに $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$ (HoBCO)の酸化物超電導層を堆積した。製造条件としては、レーザ蒸着法を用い、レーザエネルギーを600mJとした。成膜ガスとして酸素を用い、ガス圧を26.7k

Pa(200Torr)、被着対象物(金属テープ)とターゲットの距離を80mmに保った。集光レンズにより、ターゲット上の照射面積を4mm×6mmとして矩形のプルームとした。

[0030] 以上の条件で、上述の Hastelloy テープをプルームに当てて搬送しつつすべて所望の厚みの $0.25\mu\text{m}$ となるようにレーザーの周波数を調整して成膜した。なお、基準として、Hastelloy テープを搬送せず、すなわち搬送速度が0の状態では超電導膜を堆積し、所望の厚み $0.25\mu\text{m}$ で取出したものを準備した。

[0031] 搬送速度は、5m/h、10m/h、15m/hの3段階として酸化物超電導層を堆積したサンプルを作製した。上述の搬送速度が0のものとともに臨界電流値(I_c)を測定した。得られた I_c を用いて J_c を算出した。その結果を表1に示す。表1で示す結果から、酸化物超電導層を堆積させる搬送速度が大きいほど J_c の値が大きくなる傾向を示している。

[0032] [表1]

搬送速度 (m/h)	0	5	10	15
臨界電流密度 (MA/cm^2)	1.01	1.06	1.45	2.19

[0033] (実施例2)

実施例1で用いた、中間層を堆積したNi合金の配向基板を用い、これに実施例1と同様に、HoBCO膜を堆積した。製造条件としては、被着対象物(金属テープ)とターゲットの距離を60mmに変更し、集光レンズにより、ターゲット上の照射面積を $0.6\text{mm} \times 40\text{mm}$ のラインプルームとした。その他の条件は、すべて実施例1と同様とした。

[0034] 実施例2における搬送速度は、1.7m/h、2.5m/h、5m/h、6.6m/hの4つの条件として、酸化物超電導層を作製してサンプルを得た。これらのサンプルについて臨界電流値(I_c)を計測した。得られた I_c を用いて臨界電流密度(J_c)を測定した。その結果を表2に示す。表2から、実施例2においても、実施例1と同様に搬送速度が大きいほど、 J_c が大きくなる傾向を示した。特に、搬送速度が5m/h以上では、 J_c の値が大きくなる結果として得られた。

[0035] [表2]

搬送速度 (m/h)	1.7	2.5	5	6.6
臨界電流密度 (MA/cm ²)	1.09	1.17	1.61	2.07

[0036] 以上のように、この発明に従った酸化物超電導線材の製造方法では、搬送速度を大きくし、臨界電流密度も十分大きい値となるため、従来よりも長尺の酸化膜超電導線材の製造に有効な方法である。

産業上の利用可能性

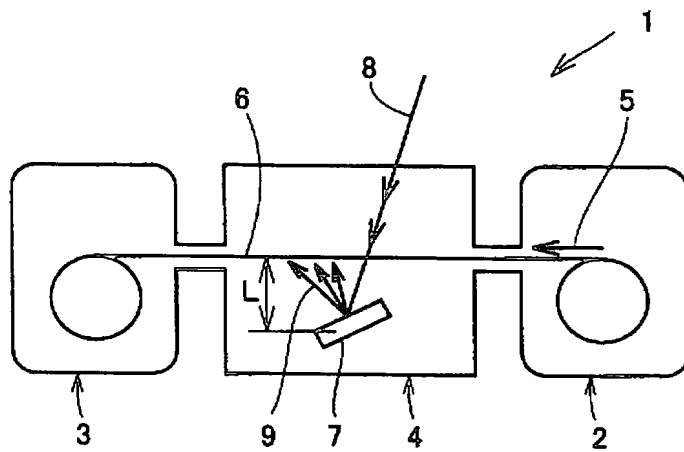
[0037] この発明は、酸化物超電導線材の製造方法の分野において適用することが可能である。

請求の範囲

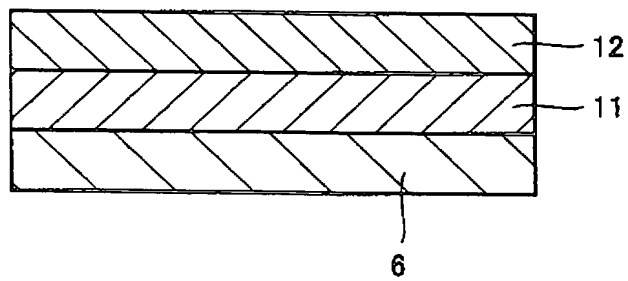
- [1] 酸化物作製のターゲット(7)との距離(L)が100mm以下の位置に金属テープ(6)を位置決めする工程と、
前記金属テープ(6)と前記ターゲット(7)との距離(L)を100mm以下に保ったまま
で前記金属テープ(6)を5m/h以下の搬送速度で搬送しながら気相法を用いて前
記金属テープ(6)上に酸化物超電導層(12)を形成する工程とを備えた、酸化物超
電導線材の製造方法。
- [2] 前記気相法がレーザ蒸着法(PLD法)である、請求項1に記載の酸化物超電導線
材の製造方法。
- [3] 前記酸化物超電導層(12)が、希土類・バリウム・銅系超電導酸化物(Re123 ; Re
＝希土類元素、Y)である、請求項1に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

1/1

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01B12/00, 13/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 02-307808 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 December, 1990 (21.12.90), Claims; page 3, lower right column; page 5, upper left column; page 5, upper right column & EP 398374 A2 & DE 69007854 A & US 5206216 A & CA 2017082 A	1-3
Y	JP 2000-128528 A (Toshiba Corp.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; Par. No. [0058] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 September, 2004 (01.09.04)Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-357739 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 26 December, 2001 (26.12.01), Claims; Par. Nos. [0037] to [0039] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B13/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B12/00, 13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 02-307808 A (住友電気工業株式会社) 1990. 12. 21, 特許請求の範囲、第3頁右下欄、第5頁左上欄、第5頁右上欄 & EP 398374 A2 & DE 69007854 A & US 5206216 A & CA 2017082 A	1-3
Y	JP 2000-128528 A (株式会社東芝) 2000. 05. 09, 特許請求の範囲、第0058段落 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2001-357739 A (住友電気工業株式会社) 2001. 12. 26, 特許請求の範囲、第0037~0039段落 (ファミリーなし)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 09. 2004

国際調査報告の発送日

14. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志

4K

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3435